



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 103 40 738.3
Anmeldetag: 04. September 2003
Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft,
67056 Ludwigshafen/DE
Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von 1,1,2,2-Tetra-
methoxyethan und/oder Glyoxaldimethylacetal
IPC: C 07 C 27/26

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 09. September 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Faust

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Verfahren zur Herstellung von 1,1,2,2-Tetramethoxyethan und/oder Glyoxaldimethylacetal

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur destillativen Aufarbeitung einer wässrigen Zusammensetzung, die 1,1,2,2-Tetramethoxyethan, Glyoxaldimethylacetal und Methanol enthält. Diese wässrigen Zusammensetzungen werden im Allgemeinen als Reaktionsaustag bei Verfahren zur Herstellung von Mono- oder Diacetalen des Glyoxals erhalten.

10

Monoacetale (z. B. Glyoxaldimethylacetal) und Diacetale des Glyoxals (z. B. 1,1,2,2-Tetramethoxyethan) sind wichtige Zwischenprodukte in der organischen Synthese.

15

Es ist allgemein bekannt, dass Mono- bzw. Diacetale des Glyoxals durch sauer katalysierte Acetalisierung von Glyoxal mit einwertigen Alkoholen R-OH in einer Gleichgewichtsreaktion hergestellt werden können: Die säurekatalysierte Acetalisierung von Glyoxal mit einwertigen Alkoholen ist dabei eine komplexe Reaktion, bei der neben dem Monoacetal und dem Diacetal auch eine Vielzahl von Oligomeren und/oder cyclischen Nebenprodukten gebildet werden können (siehe zum Beispiel J.M. Kliegmann et al. in J. Org. Chem., Vol. 38 (1973), S. 556).

20

25

Die Umsetzung von Glyoxal mit wassermischbaren Alkoholen, wie beispielsweise in US 2,360,959 beschrieben, liefert zumeist niedrige Ausbeuten an Diacetal. Um die Ausbeute an Diacetal zu erhöhen, muss, um das Gleichgewicht der Reaktion entsprechend zu verschieben, kontinuierlich Wasser aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden. Diese Entfernung ist insbesondere bei wassermischbaren Alkoholen schwierig auszuführen. GB 359 362 empfiehlt hierfür die Verwendung eines inerten Lösungsmittels als Schleppmittel zur Entfernung von Wasser aus dem Reaktionsgemisch. Die Wahl eines geeigneten Schleppmittels beruht dabei auf seinem Siedepunkt und seinem Siedeverhalten im Reaktionsgemisch. Der Einsatz von Schleppmitteln führt jedoch zu zusätzlichen Kosten.

30

35

Chastrette et al. beschreiben in Synth. Comm. 1988, 18, Seiten 1343 bis 1348 die Acetalisierung von Glyoxal in Chloroform. Als Katalysator wird dabei, um hohe Ausbeuten an Diacetal bei längerer Reaktionszeit zu erhalten, Zirkonsulfat verwendet. Zusätzlich wird das gesundheitsschädliche Lösungs- bzw. Schleppmittel Chloroform verwendet, was jedoch zu den bereits erwähnten zusätzlichen Kosten führt.

2

Um aus dem Reaktionsaustrag der Umsetzung von Glyoxal mit Alkoholen Glyoxalmono- bzw. -diacetale in guten Ausbeuten zu gewinnen, sind im Stand der Technik mehrstufige und aufwendige Trennverfahren beschrieben.

- 5 EP 0 607 722 beschreibt ein Verfahren, bei denen die destillative Aufarbeitung in mindestens 5 Kolonnen und zudem bei verschiedenen Druckstufen durchgeführt wird, um eine wässrige Glyoxaldimethylacetalösung zu gewinnen. In einer ersten Kolonne wird dabei bei Atmosphärendruck der größte Teil des überschüssigen Alkohols entfernt (Schritt 1). Anschließend wird in einer zweiten Kolonne eine wässrige Mischung hergestellt, die den Großteil der Glyoxalacetale enthält (Schritt 2). Aus diesem Gemisch wird das Diacetal nach destillativer Isolierung in einer dritten Kolonne als wässriges Azeotrop (Schritt 3) gewonnen und einem zusätzlichen Reaktor zugeführt, worin es wieder zu Glyoxal und Methanol zurückgespalten wird. Nach Abtrennung des Alkohols aus dieser Lösung in einer vierten Kolonne (Schritt 5) wird das Glyoxal dem Reaktor wieder zugeführt, nachdem in einer weiteren fünften Kolonne die Glyoxalkonzentration auf 70 % erhöht wird (Schritt 6). Das während dieser Destillation anfallende Sumpfprodukt enthält das Monoacetal und kann in einer weiteren Apparatur auf die gewünschte Konzentration aufkonzentriert werden (Schritt 4).
- 10
- 15
- 20 EP 0 847 976 A1 beschreibt eine mehrstufige destillative Aufarbeitung eines ähnlichen Austrages, wobei zuerst der überschüssige Alkohol abgetrennt wird (Schritt 1), dann unter Wasserzugabe das Diacetal als wässriges Homoazeotrop gewonnen (Schritt 2) und dieses durch eine Schleppestilldestillation isoliert (Schritt 5) und in den Prozess zurückgeführt wird. Das Monoacetal wird anschließend durch eine Wasserdampfdestillation und eine anschließende fraktionierte Destillation gewonnen (Schritte 3 und 4) und die anfallenden Destillationsrückstände zurückgeführt.
- 25

Beiden letztgenannten Verfahren ist zudem gemeinsam, dass als Edukt aufkonzentrierte Glyoxallösungen eingesetzt werden, da handelsübliche Glyoxallösungen lediglich einen Glyoxalgehalt von ungefähr 40 % aufweisen und bei deren Verwendung geringere Ausbeuten erzielt werden. Methoden zur Einengung dieser Lösung sind bekannt und beispielsweise in der EP 1 300 383 A2 beschrieben. Allerdings sind zur Aufkonzentration der handelsüblichen Glyoxallösungen zusätzliche Apparaturen notwendig.

- 30
- 35 Die Verfahren des Standes der Technik lassen somit auf aufwendige Anlagen, Aufbauten mit hohen Investitionskosten bei der Anschaffung und einen großen Energiebedarf schließen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist somit die Bereitstellung eines Verfahrens zur Aufarbeitung von wässrigen Zusammensetzungen, die 1,1,2,2-Tetramethoxyethan,

40

3

Glyoxaldimethylacetal und Methanol enthalten, welches durch geeignete Verfahrensausgestaltung mit geringem apparativen Aufwand die entsprechenden Reinprodukte liefern kann.

- 5 Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung wird durch ein Verfahren zur destillativen Aufarbeitung einer wässrigen Zusammensetzung, die 1,1,2,2-Tetramethoxyethan, Glyoxaldimethylacetal und Methanol enthält, gelöst.

- 10 Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass die Aufarbeitung der Zusammensetzung unter Ausbildung von mindestens einer Leichtsiederfraktion, mindestens einer Mittelsiederfraktion und mindestens einer Hochsiederfraktion in einer Trennwandkolonne erfolgt, in der eine Trennwand in Kolonnenlängsrichtung unter Ausbildung eines oberen gemeinsamen Kolonnenbereiches, eines unteren gemeinsamen Kolonnenbereiches, eines Zulaufteils mit Verstärkungsteil und Abtriebsteil sowie
- 15 eines Entnahmeteils mit Verstärkungsteil und Abtriebsteil angeordnet ist, wobei die Trennwand zwischen dem oberen und dem unteren gemeinsamen Kolonnenbereich angeordnet ist und die wässrige Zusammensetzung in den mittleren Bereich des Zulaufteils zugeführt wird, mindestens eine Mittelsiederfraktion enthaltend wässriges 1,1,2,2-Tetramethoxyethan als Seitenabzug aus dem mittleren Bereich des Entnahmeteils, mindestens eine Hochsiederfraktion enthaltend Glyoxaldimethylacetal aus dem
- 20 unteren gemeinsamen Kolonnenbereich und mindestens eine Leichtsiederfraktion enthaltend Methanol aus dem oberen gemeinsamen Kolonnenbereich gewonnen wird.

Wässrige Zusammensetzung

- 25 Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendete wässrige Zusammensetzung weist vorzugsweise einen oder mehrere der folgenden Gehalte auf, deren Summe 100 Gew.-% nicht übersteigt:

- 30 - 8 bis 28 Gew.-% 1,1,2,2-Tetramethoxyethan,
- 2 bis 12 Gew.-% Glyoxaldimethylacetal,
- 40 bis 80 Gew.-% Methanol und
- 35 - 5 bis 18 Gew.-% Wasser.

- Falls durch das erfindungsgemäße Verfahren aus der wässrigen Zusammensetzung 1,1,2,2-Tetramethoxyethan gewonnen werden soll, so weist die in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendete wässrige Zusammensetzung vorzugsweise einen oder
- 40 mehrere der folgenden Gehalte auf, deren Summe 100 Gew.-% nicht übersteigt:

- 12 bis 16 Gew.-% 1,1,2,2-Tetramethoxyethan,

- 2 bis 8 Gew.-% Glyoxaldimethylacetal,
- 60 bis 80 Gew.-% Methanol und
- 5 - 5 bis 12 Gew.-% Wasser.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält die wässrige Zusammensetzung, die in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendet wird, zusätz-

10

lich 0 bis 4 Gew.-% Glyoxal.

Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendete wässrige Zusammensetzung kann zusätzlich weitere Verbindungen enthalten, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus 2,3-Dimethoxy-1,4-dioxan und 2-(Dimethoxymethyl)-1,3-dioxolan.

15

Falls in der wässrigen Zusammensetzung 2,3-Dimethoxy-1,4-dioxan enthalten ist, so beträgt sein Gehalt in der wässrigen Zusammensetzung vorzugsweise 0 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0 bis 5 Gew.-%. Falls in der wässrigen Zusammensetzung 2-(Dimethoxymethyl)-1,3-dioxolan enthalten ist, so beträgt sein Gehalt in der wässrigen Zusammensetzung vorzugsweise 0 bis 8 Gew.-%, besonders bevorzugt 0 bis 4 Gew.-%.

20

Die wässrige Zusammensetzung, die in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendet wird, wird in einer bevorzugten Ausführungsform durch Verfahren hergestellt, die in der EP 1 300 383 A2 oder der EP 0 847 976 A1 beschrieben sind, deren Offenbarungsgel-

25

halte durch Bezugnahme in die vorliegende Patentanmeldung einbezogen werden.

Das Verfahren gemäß EP 1 300 383 A2 dient zur Herstellung von Diacetalen des Glyoxals. Das Verfahren umfasst die Umsetzung von 40 bis 75 gew.-%igem wässrigem Glyoxal mit Methanol in Gegenwart eines sauren Katalysators. Dabei wird eine flüssige Mischung, die zu Beginn der Reaktion Methanol und Glyoxal im Molverhältnis von wenigstens 15 : 1 sowie Wasser in einer Konzentration von nicht mehr als 8 Gew.-% enthält, solange mit dem sauren Katalysator in Kontakt gebracht, bis die Konzentration des gebildeten 1,1,2,2-Tetramethoxyethans in der Reaktionsmischung wenigstens 70 % der Gleichgewichtskonzentration erreicht hat. Dabei werden nicht mehr als 5 Gew.-% des Methanols abdestilliert. Die aus diesem Verfahren hervorgehenden Reaktions-

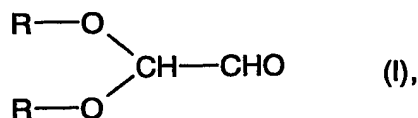
30

35

40

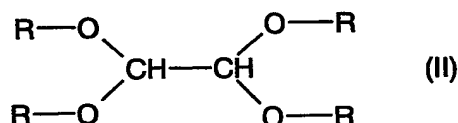
In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird die wässrige Zusammensetzung, die in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendet wird, in einem Verfahren gemäß EP 0 847 976 A1 gewonnen. In diesem Verfahren werden Glyoxalmonoacetale der allgemeinen Formel (I)

5



hergestellt, wobei man eine Mischung aus Glyoxal und Glyoxalbisacetalen der allgemeinen Formel (II)

10



15

in Anwesenheit eines sauren Katalysators mit einem Überschuss eines einwertigen Alkohols R-OH bis zur Erreichung des Reaktionsgleichgewichts umgesetzt. Die bei dieser Herstellung verwendete Glyoxallösung liegt vorzugsweise in Form einer wässrigen Lösung vor, wobei man zweckmäßigerweise die üblichen technischen wässrigen Lösungen mit einem Glyoxalgehalt von 20 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 50 Gew.-%, verwendet. Die wässrige Glyoxallösung kann aber auch vor ihrer Umsetzung durch Entwässerung auf einen Gehalt von 60 bis 75 Gew.-%, vorzugsweise 65 bis 70 Gew.-%, gebracht werden.

20

25

Der Rest R der Formeln I und II leitet sich direkt vom eingesetzten Alkohol der allgemeinen Formel ROH ab und hat somit auch analoge Bedeutung. R steht dabei für verzweigtes oder unverzweigtes C₁-C₄-Alkyl- und/oder für verzweigtes oder unverzweigtes C₂-C₄-Alkenyl. C₁-C₄-Alkyl bedeutet z. B. Methyl, Ethyl, Propyl, iso-Propyl und Butyl. C₂-C₄-Alkenyl bedeutet z. B. Vinyl, Propenyl und Isopropenyl. Besonders bevorzugte Reste für R sind Methyl und Ethyl.

Trennwandkolonne

30

35

Für die kontinuierliche destillative Zerlegung von Mehrstoffgemischen sind verschiedene Verfahrensvarianten gebräuchlich. Im einfachsten Fall wird das Zulaufgemisch in zwei Fraktionen, eine leichtsiedende Kopffraktion und eine schwersiedende Sumpffraktion, zerlegt. Bei der Auftrennung von Zulaufgemischen in mehr als zwei Fraktionen müssen nach dieser Verfahrensvariante mehrere Destillationskolonnen eingesetzt werden. Um den apparativen Aufwand zu begrenzen, setzt man bei der Auftrennung

6

von Vielstoffgemischen nach Möglichkeit Kolonnen mit flüssigen oder dampfförmigen Seitenabzügen ein. Die Anwendungsmöglichkeit von Destillationskolonnen mit Seitenabzügen ist jedoch dadurch stark eingeschränkt, dass die an den Seitenabzugsstellen entnommenen Produkte nie völlig rein sind. Bei Seitenentnahmen im Verstärkungsteil, die üblicherweise in flüssiger Form erfolgen, enthält das Seitenprodukt noch Anteile an leichtsiedenden Komponenten, die über Kopf abgetrennt werden sollen. Entsprechendes gilt für Seitenentnahmen im Abtriebsteil, die meist dampfförmig erfolgen und bei denen das Seitenprodukt noch Hochsiederanteile aufweist. Die Verwendung von konventionellen Seitenabzugskolonnen ist daher auf Fälle begrenzt, in denen verunreinigte Seitenprodukte zulässig sind.

Eine Abhilfemöglichkeit bieten so genannte Trennwandkolonnen, die beispielsweise in EP-A 0 122 367 beschrieben sind. Trennwandkolonnen sind Destillationskolonnen mit senkrechten Trennwänden, die in Teilbereichen eine Quervermischung von Flüssigkeits- und Brüdenströmen verhindern. Die Trennwand, die vorzugsweise aus einem Blech besteht, unterteilt die Kolonne in Längsrichtung in deren mittlerem Bereich in einen Zulaufteil und in einen Entnahmeteil.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Trennwandkolonne weist somit eine in Kolonnenlängsrichtung ausgerichtete den Kolonneninnenraum in die folgenden Teilbereiche unterteilende Trennwand auf: einen oberen gemeinsamen Kolonnenbereich, einen unteren gemeinsamen Kolonnenbereich sowie ein Zulaufteil und ein Entnahmeteil, jeweils mit Verstärkungsteil und Abtriebsteil. Das aufzutrennende Gemisch wird im Bereich des Zulaufteils aufgegeben, mindestens eine Hochsiederfraktion wird aus dem Kolonnensumpf, mindestens eine Leichtsiederfraktion über den Kolonnenkopf und eine Mittelsiederfraktion aus dem Bereich des Entnahmeteils entnommen. Bezüglich der Anordnung der Bereiche in der Trennwandkolonne wird auf die DE 101 00 552 A1 verwiesen, deren Offenbarungsgehalt hiermit durch Bezugnahme in die vorliegende Patentanmeldung einbezogen wird.

Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Trennwandkolonne ist vorzugsweise dadurch gekennzeichnet, dass

- der obere gemeinsame Teilbereich 5 bis 50 %, vorzugsweise 15 bis 30 %, der Gesamtzahl der theoretischen Trennstufen der Trennwandkolonne aufweist,
- der Verstärkungsteil des Zulaufteils 5 bis 50 %, vorzugsweise 15 bis 30 %, der Gesamtzahl der theoretischen Trennstufen der Trennwandkolonne aufweist,
- der Abtriebsteil des Zulaufteils 5 bis 50 %, vorzugsweise 15 bis 30 %, der Gesamtzahl der theoretischen Trennstufen der Trennwandkolonne aufweist,

7

- der Abtriebsteil des Entnahmeteils 5 bis 50 %, vorzugsweise 15 bis 30 %, der Gesamtzahl der theoretischen Trennstufen der Trennwandkolonne aufweist,
 - der Verstärkungsteil des Entnahmeteils 5 bis 50 %, vorzugsweise 15 bis 30 %, der Gesamtzahl der theoretischen Trennstufen der Trennwandkolonne aufweist und
 - der untere gemeinsame Teil 5 bis 50 %, vorzugsweise 15 bis 30 %, der Gesamtzahl der theoretischen Trennstufen der Trennwandkolonne aufweist,
- 10 wobei die Gesamtzahl der theoretischen Trennwandstufen der Trennwandkolonne 100 % beträgt. Erfindungsgemäß ist also vorzugsweise vorgesehen, dass die theoretischen Trennstufen der Trennwandkolonne so auf die einzelnen Kolonnenbereiche aufgeteilt sind, dass diese jeweils 5 bis 50 % der Gesamtzahl der theoretischen Trennstufen der Trennwandkolonne aufweisen. Das Zulaufteil und das Entnahmeteil bilden dabei den
- 15 mittleren Bereich der Trennwandkolonne.
- 20 Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Trennwandkolonne weist vorzugsweise 30 bis 120, besonders bevorzugt 50 bis 100, ganz besonders bevorzugt 60 bis 80, theoretische Trennstufen auf.
- Der Betriebsdruck der Trennwandkolonne beträgt im erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise 300 bis 1500 mbar, besonders bevorzugt 400 bis 600 mbar.
- 25 Die Summe der Anzahl der theoretischen Trennstufen des Abtriebs- und Verstärkungsteils im Zulaufteil beträgt in der in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Trennwandkolonne vorzugsweise 80 bis 110 %, besonders bevorzugt 90 bis 100 %, der Summe der Anzahl der Trennstufen des Abtriebs- und Verstärkungsteils im Entnahmeteil.
- 30 Die Trennwandkolonne kann in den Abtriebs- und/oder Verstärkungsteilen des Zulauf- und/oder Entnahmeteils oder in Teilen davon mit geordneten Packungen oder Füllkörpern bestückt sein. Darüber hinaus ist es möglich, dass die Trennwand in diesen Teilbereichen wärmeisolierend ausgebildet ist.
- 35 Es ist auch möglich, die Trennwand in Form von lose gesteckten und adäquat abgedichteten Teilsegmenten auszugestalten. In diesem Fall ist die Trennwand nicht in die Kolonne eingeschweißt. Dieses führt zu einer weiteren Kostensenkung bei der Herstellung und Montage von Trennwandkolonnen.
- 40 Besonders vorteilhaft kann die lose Trennwand innere Mannlöcher oder herausnehmbare Segmente aufweisen, die es erlauben, innerhalb der Trennwandkolonne von einer Seite der Trennwand auf die andere Seite zu gelangen.

8

Bezüglich der einsetzbaren trennwirksamen Einbauten in der Trennwandkolonne gibt es grundsätzlich keine Einschränkungen: Hierzu sind sowohl Füllkörper als auch geordnete Packungen oder Böden geeignet. Aus Kostengründen werden bei Kolonnen mit einem Durchmesser über 1,2 Meter in der Regel Böden, bevorzugt Ventil- oder Siebböden, eingesetzt. Bei der Aufarbeitung der wässrigen Zusammensetzung empfiehlt es sich, insbesondere im Trennwandbereich und im gemeinsamen oberen Kolonnenbereich Packungen als Einbauten zu verwenden. Dabei sind geordnete Blech- oder Gewebepackungen mit einer spezifischen Oberfläche von vorzugsweise 100 bis 1000 m²/m³, besonders bevorzugt etwa 250 bis 500 m²/m³, besonders geeignet. Im unteren gemeinsamen Teilbereich der Trennwandkolonne können auch vorzugsweise Böden, besonders bevorzugt Ventiltböden, eingesetzt werden.

Bei besonders hohen Anforderungen an die Produktreinheit ist es günstig, insbesondere für den Fall, dass Packungen als trennwirksame Einbauten eingesetzt werden, die Trennwand mit einer thermischen Isolierung auszustatten. Eine derartige Ausgestaltung der Trennwand ist beispielsweise in EP 0 640 367 beschrieben. Besonders günstig ist eine doppelwandige Ausführung mit dazwischen liegendem engem Gasraum.

Die Lage der Trennwand in den einzelnen Teilbereichen der Trennwandkolonne ist vorzugsweise so angepasst, dass die Querschnitte von Zulauf- und Entnahmeteil verschiedene Flächen aufweisen.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren wird die wässrige Zusammensetzung vorzugsweise als Zulaufstrom zur Trennwandkolonne teilweise oder vollständig in einem Vorverdampfer vorverdampft und der Kolonne zweiphasig oder in Form eines gasförmigen und eines flüssigen Stromes zugeführt.

Dabei sind die Zulaufstelle und die Seitenabzugsstelle der Trennwandkolonne hinsichtlich der Lage der theoretischen Trennwandstufen vorzugsweise auf unterschiedlicher Höhe in der Kolonne angeordnet, so dass die Zulaufstelle um 1 bis 20, besonders bevorzugt 5 bis 10, theoretische Trennstufen höher oder niedriger angeordnet ist als die Seitenabzugsstelle. Die Zulaufstelle und die Seitenabzugsstelle können aber auch auf gleicher Höhe liegen.

Die Flüssigkeitsverteilung in den einzelnen Teilbereichen der Kolonne erfolgt vorzugsweise gezielt ungleichmäßig. In einer solchen Verfahrensvariante ist die Flüssigkeitsverteilung in den einzelnen Teilbereichen der Trennwandkolonne vorzugsweise jeweils getrennt einstellbar. Dadurch kann der Gesamtenergiebedarf, der zur Auftrennung der wässrigen Zusammensetzung benötigt wird, minimiert werden.

Besonders vorteilhaft kann in den Verstärkungsteilen der Trennwandkolonne die Flüssigkeit verstärkt im Wandbereich und in den Abtriebsteilen der Trennwandkolonne reduziert im Wandbereich aufgegeben werden. Hierdurch werden unerwünschte Schleichströme vermieden und die erzielbaren Produktendreinheiten gesteigert.

5

Aus Trennwandkolonnen können, neben einem Kopf- und einem Sumpffprodukt, Seitenprodukte ebenfalls in reiner Form erhalten werden. Bei der Trennung von Mehrstoffgemischen in eine Leichtsieder-, eine Mittelsieder- und eine Hochsiederfraktion werden üblicherweise Spezifikationen über den maximal zulässigen Anteil an Leicht- und Hochsiedern in der Mittelsiederfraktion vorgegeben. Hierbei werden für das Trennproblem kritische Komponenten, so genannte Schlüsselkomponenten, spezifiziert. Dabei kann es sich um eine einzelne Schlüsselkomponente oder um die Summe von mehreren Schlüsselkomponenten handeln. Im vorliegenden Verfahren sind Methanol (Leichtsieder) und Glyoxal dimethylacetal bzw. 2,3-Dimethoxy-1,4-dioxan (Hochsieder), wenn im Kolonnenzulauf vorhanden, Schlüsselkomponenten.

10

15

In einer bevorzugten Verfahrensvariante wird die Einhaltung der oben genannten Spezifikation bezüglich der Schlüsselkomponenten gewährleistet, in dem das Aufteilungsverhältnis der Flüssigkeit am oberen Ende der Trennwand sowie die Heizleistung der Verdampfer in bestimmter Weise geregelt werden. Dabei wird das Aufteilungsverhältnis der Flüssigkeit am oberen Ende der Trennwand in der Weise eingestellt, dass der Anteil an hochsiedenden Schlüsselkomponenten im Flüssigkeitsrücklauf über den Abtriebsteil des Entnahmeteils 10 bis 80 %, vorzugsweise 30 bis 50 %, des in der Mittelsiederfraktion zugelassenen Grenzwerts beträgt. Die Heizleistung im Sumpfverdampfer der Trennwandkolonne wird vorzugsweise so eingestellt, dass die Konzentration der leichtsiedenden Schlüsselkomponenten in der Flüssigkeit am unteren Ende der Trennwand 10 bis 80 %, vorzugsweise 30 bis 50 %, des im Mittelsiederstrom zugelassenen Grenzwerts beträgt. Entsprechend wird bei dieser Regelung die Flüssigkeitsaufteilung am oberen Ende der Trennwand dahingehend eingestellt, dass bei höheren Gehalten derselben weniger Flüssigkeit auf den Zulaufteil geleitet wird.

20

25

30

Das erfindungsgemäße Verfahren ist ferner dadurch gekennzeichnet, dass vorzugsweise die Heizleistung im Verdampfer so eingestellt wird, dass die Konzentration an denjenigen Komponenten der Leichtsiederfraktion, für die im Seitenabzug ein bestimmter Grenzwert für die Konzentration erzielt werden soll (Schlüsselkomponenten), am unteren Ende der Trennwand so eingestellt wird, dass die Konzentration an Komponenten der Leichtsiederfraktion in der Flüssigkeit am unteren Ende der Trennwand 10 bis 80 %, vorzugsweise 30 bis 50 %, des Wertes ausmacht, der im Seitenabzugsprodukt erzielt werden soll, und die Heizleistung dahingehend eingestellt wird, dass bei

35

40

10

höherem Gehalt an Komponenten der Leichtsiederfraktion die Heizleistung erhöht und bei niedrigerem Gehalt an Komponenten der Leichtsiederfraktion die Heizleistung verringert wird.

- 5 Zur Kompensation von Störungen der Zulaufmenge oder der Zulaufkonzentration erweist es sich zudem als vorteilhaft, durch entsprechende Regelvorschriften im Prozessleitsystem sicherzustellen, dass die Mengenströme der Flüssigkeiten, die auf die Verstärkungsteile aufgegeben werden, nie unter 30 % ihres Normalwertes sinken können.

10

In einer bevorzugten Verfahrensvariante kann der Brüdenstrom am unteren Ende der Trennwand so eingestellt werden, dass das Mengenverhältnis des Brüdenstroms im Zulaufteil zum Brüdenstrom im Entnahmeteil 0,5 bis 2, vorzugsweise 0,9 bis 1,1, beträgt. Dieses erfolgt bevorzugt durch die Wahl und/oder Dimensionierung trennwirksamer Einbauten und/oder den Einbau von Druckverlust erzeugenden Einbauten, beispielsweise von Blenden.

15

- 20 Zur Entnahme und Aufteilung der Flüssigkeiten am oberen Ende der Trennwand und an der Seitenentnahmestelle eignen sich sowohl innenliegende als auch außerhalb der Kolonne angeordnete Auffangräume für die Flüssigkeit, die die Funktion einer Pumpenvorlage übernehmen oder für eine ausreichend hohe statische Flüssigkeitshöhe sorgen, die eine durch Stellorgane, beispielsweise Ventile, geregelte Flüssigkeitsweiterleitung ermöglichen. Bei der Verwendung von gepackten Kolonnen wird die Flüssigkeit vorzugsweise zunächst in Sammlern gefasst und von dort aus in einen innenliegenden oder außenliegenden Auffangraum geleitet.

25

- 30 In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die aus dem oberen gemeinsamen Teil der Kolonne ablaufende Flüssigkeit in einem in der Kolonne oder außerhalb der Kolonne angeordneten Auffangraum gesammelt und gezielt durch eine Festeinstellung oder Regelung am oberen Ende der Trennwand so aufgeteilt, dass das Verhältnis des Flüssigkeitsstroms im Zulaufteil zu dem vom Entnahmeteil 0,1 bis 1,0, vorzugsweise 0,2 bis 0,5, beträgt.

30

- 35 Dabei wird die Flüssigkeit auf den Zulaufteil vorzugsweise über eine Pumpe gefördert oder über eine statische Zulaufhöhe von mindestens einem Meter mengengeregt aufgegeben. Dieses erfolgt vorzugsweise über eine Kaskadenregelung in Verbindung mit der Flüssigkeitsstandsregelung in dem Auffangraum.

35

- 40 Die Aufteilung der aus dem Abtriebsteil im Entnahmeteil der Kolonne ablaufenden Flüssigkeit auf den Seitenabzug und auf den Verstärkungsteil der Kolonne erfolgt vor-

40

zugsweise durch eine Regelung, so dass die auf den Verstärkungsteil aufgegebene Flüssigkeitsmenge nicht unter 30 % des Normalwertes sinken kann.

5 Vorzugsweise wird mindestens eine Hochsiederfraktion als flüssiger Seitenabzug im unteren Teil der Kolonne, besonders bevorzugt 1 bis 5 theoretischen Stufen über dem Kolonnensumpf, gewonnen. Diese Hochsiederfraktion enthält Glyoxaldimethylacetal, das – zur bevorzugten Herstellung von 1,1,2,2-Tetramethoxyethan – gegebenenfalls in die Herstellung der wässrigen Zusammensetzung, die vorzugsweise gemäß EP 0 847 976 A1 oder EP 1 300 383 A2 erfolgt, zurückgeführt werden kann.

10

Die Hochsiederfraktion kann somit in einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zumindest teilweise zur Herstellung der wässrigen Zusammensetzung wieder verwendet werden. Alternativ ist es aber auch möglich, die Hochsiederfraktion, die noch einen größeren Anteil an Glyoxaldimethylacetal enthält, vor der Rückführung weiter aufzuarbeiten, um eine reine, wässrige Glyoxaldimethylacetalösung zu erhalten. Hierdurch ist eine Darstellung von Glyoxaldimethylacetal möglich.

5

20 Weiter bevorzugt wird der Kolonnensumpf, d. h. nicht der Auslass 1 bis 5 theoretische Stufen über dem Kolonnensumpf, in den Sumpfverdampfer zurückgeführt.

25

Die Entnahme des Sumpfproduktes erfolgt vorzugsweise temperaturgeregelt, wobei als Regeltemperatur eine Messstelle im unteren gemeinsamen Teilbereich der Kolonne verwendet wird. Diese Messstelle ist vorzugsweise um 3 bis 8, besonders bevorzugt 4 bis 6, theoretische Trennstufen oberhalb des unteren Endes der Kolonne angeordnet. Die temperaturgeregelte Entnahme des Sumpfproduktes ist eine dem Fachmann bekannte Standardregelung für Kolonnen: Bei Unterschreiten einer bestimmten Temperatur im Sumpf wird weniger Sumpfprodukt abgenommen, wodurch der Füllstand ansteigt und mehr Seitenprodukt abgezogen wird. Hierdurch steigt der Füllstand und es wird mehr Seitenprodukt abgezogen. Folglich wandern die Mittelsieder aus dem Sumpf nach oben.

30

Aus dem Hochsiederabzug der Trennwandkolonne wird vorzugsweise Glyoxaldimethylacetal gewonnen.

35

Die Mittelsiederfraktion wird an der Seitenabzugsstelle vorzugsweise in flüssiger Form entnommen. Darüber hinaus ist es allerdings auch möglich, dass die Mittelsiederfraktion an der Seitenabzugsstelle in gasförmiger Form entnommen wird.

12

Die Entnahme der Mittelsiederfraktion an der Seitenabzugsstelle erfolgt dabei vorzugsweise standgeregelt, wobei als Regelgröße der Flüssigkeitsstand im Kolonnen-
sumpf verwendet wird. Die Mittelsiederfraktion enthält im erfindungsgemäßen Verfah-
ren, neben Wasser, 1,1,2,2-Tetramethoxyethan. Falls durch das erfindungsgemäße
5 Verfahren Glyoxaldimethylacetal gewonnen werden soll, kann diese Mittelsiederfrakti-
on vorzugsweise zur Spaltung des 1,1,2,2-Tetramethoxyethans mit einem sauren Ionen-
austauscher kontinuierlich in Kontakt gebracht werden und in die Trennwandkolon-
ne, vorzugsweise in den gegebenenfalls vorgeschalteten Verdampfer, zurückgeführt
werden oder aber zu den Umsetzungen gemäß EP 0 847 976 A1 oder EP 1 300 383
10 A2 verwendet werden, beispielsweise durch Zuführung in die den Umsetzungen vorge-
schalteten Entwässerungen.

Auch die Destillatentnahme erfolgt vorzugsweise temperaturgeregelt, wobei als Regel-
temperatur eine Messstelle im oberen Teilbereich der Kolonne verwendet wird, die um
15 3 bis 10, besonders bevorzugt 4 bis 6, theoretische Trennstufen unterhalb des oberen
Endes der Kolonne angeordnet ist. Das Destillat enthält dabei Methanol.

Das am Kopf der Trennwandkolonne erhaltene methanolhaltige Destillat wird in einer
bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens entweder in die
20 Trennwandkolonne zurückgeführt oder zur Herstellung der wässrigen Zusammenset-
zung wieder verwendet.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Trennwandkolonne weist am oberen
und am unteren Ende der Trennwand vorzugsweise Probenahmemöglichkeiten auf,
25 über die aus der Kolonne kontinuierlich oder in zeitlichen Abständen flüssige und/oder
gasförmige Proben entnommen und hinsichtlich ihrer Zusammensetzung, vorzugswei-
se gaschromatographisch, untersucht werden können.

Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von Trennwand-
kolonnen zur destillativen Aufarbeitung einer wässrigen Zusammensetzung, die
30 1,1,2,2-Tetramethoxyethan, Glyoxaldimethylacetal und Methanol, enthält. Bezüglich
weitergehender Ausführung wird auf das zuvor geschilderte Verfahren verwiesen.

Figur 1 zeigt schematisch eine Trennwandkolonne (TK) mit darin vertikal angeordneter
35 Trennwand (T), welche die Kolonne in einen oberen gemeinsamen Kolonnenteil 1, in
einen unteren gemeinsamen Kolonnenteil 6, einen Zulaufteil (2, 4) mit Verstärkungsteil
2 und Abtriebsteil 4 sowie einen Entnahmeteil (3, 5) mit Abtriebsteil 3 und Verstär-
kungsteil 5 aufteilt. Die Zuführung des aufzutrennenden Gemisches (A B C) erfolgt im
mittleren Bereich des Zulaufteils (2, 4). Am Kolonnenkopf wird die Leichtsiederfraktion

(A), aus dem Kolonnensumpf die Hochsiederfraktion (C) und aus dem mittleren Bereich des Entnahmeteils (3, 5) die Mittelsiederfraktion (B) abgezogen.

Zwei thermisch gekoppelte Kolonnen

5

Erfindungsgemäß ist es auch möglich, anstelle der Trennwandkolonne thermisch gekoppelte Kolonnen einzusetzen. Anordnungen mit thermisch gekoppelten Kolonnen sind hinsichtlich des Energiebedarfs mit einer Trennwandkolonne gleichwertig. Diese Erfindungsvariante bietet sich insbesondere bei Verfügbarkeit von bestehenden Kolonnen aufgrund der Vermeidung von neuen hohen Investitionskosten an. Die geeigneten Formen der Zusammenschaltung können je nach Trennstufenzahl der vorhandenen Kolonne ausgewählt werden.

10

15

Somit ist ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur destillativen Aufarbeitung einer wässrigen Zusammensetzung, die 1,1,2,2-Tetramethoxyethan, Glyoxal dimethylacetal und Methanol enthält, dadurch gekennzeichnet, dass die Aufarbeitung der Zusammensetzung in einer Zusammenschaltung von zwei Destillationskolonnen in Form einer thermischen Kopplung durchgeführt wird.

20

Die zuvor für die Trennwandkolonne aufgeführten Verfahrensmerkmale gelten in analoger Weise auch für die Ausführungsform mit zwei thermisch gekoppelten Kolonnen. Dieses gilt auch für die im erfindungsgemäßen Verfahren verwendete wässrige Zusammensetzung.

25

Die thermisch gekoppelten Kolonnen können jeweils mit einem eigenen Verdampfer und/oder Kondensator ausgestattet sein. In einer bevorzugten Verfahrensvariante werden in den Verbindungsströmen zwischen den beiden thermisch gekoppelten Kolonnen nur Flüssigkeiten gefördert. Dies ist besonders vorteilhaft, wenn die thermisch gekoppelten Kolonnen mit unterschiedlichen Drücken betrieben werden.

30

In einer bevorzugten Verschaltung der thermisch gekoppelten Kolonnen werden die Leichtsiederfraktion und die Hochsiederfraktion aus unterschiedlichen Kolonnen entnommen, wobei der Betriebsdruck der Kolonne, aus der die Hochsiederfraktion entnommen wird, tiefer eingestellt wird als der Betriebsdruck der Kolonne, aus der die Leichtsiederfraktion entnommen wird, vorzugsweise um 0,5 bis 1 bar.

35

Die erste Kolonne wird vorzugsweise bei einem Druck von 500 bis 1500 mbar, besonders bevorzugt 800 bis 1200 mbar, betrieben. Die Temperatur in der ersten Kolonne beträgt vorzugsweise 45 bis 115 °C, besonders bevorzugt 55 bis 105 °C. Die zweite Kolonne wird vorzugsweise bei einem Druck von 50 bis 500 mbar, besonders bevor-

40

zugt 100 bis 200 mbar betrieben. Die Temperatur in der zweiten Kolonne beträgt vorzugsweise 30 bis 105 °C, besonders bevorzugt 45 bis 95 °C.

5 Gemäß einer besonderen Verschaltungsform ist es möglich, den Sumpfstrom der ersten Kolonne in einem Verdampfer teilweise oder vollständig zu verdampfen und anschließend der zweiten Kolonne zweiphasig oder in Form eines gasförmigen oder eines flüssigen Stromes zuzuführen. Darüber hinaus kann es von Vorteil sein, den Zulaufstrom einer Vorverdampfung zu unterziehen und anschließend zweiphasig oder in Form von zwei Strömen der Kolonne zuzuführen. Diese Vorverdampfung bietet sich
10 besonders dann an, wenn der Zulaufstrom größere Mengen an Leichtsiedern enthält. Durch die Vorverdampfung kann der Abtriebsteil der Kolonne wesentlich entlastet werden. Gleiches gilt auch für die oben erwähnte Vorverdampfung bei Trennwandkolonnen.

15 In der Ausführungsvariante mit thermisch gekoppelten Kolonnen sind die Probenahmemöglichkeiten – vorzugsweise analog zu der Ausführungsform mit der Trennwandkolonne – in den Verbindungsleitungen zwischen den den Teilbereichen der Trennwandkolonne entsprechenden Bereichen der thermisch gekoppelten Kolonnen angeordnet.

20 Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von zwei thermisch gekoppelten Kolonnen zur destillativen Aufarbeitung einer wässrigen Zusammensetzung, die 1,1,2,2-Tetramethoxyethan, Glyoxal dimethylacetal und Methanol, enthält. Bezüglich weitergehender Ausführung wird auf das zuvor geschilderte Verfahren verwiesen.
25

Trennwandkolonne bzw. zwei thermisch gekoppelte Kolonnen

30 Im erfindungsgemäßen Verfahren wird in dem Zulauf der Trennwandkolonne oder der zweiten thermisch gekoppelten Kolonne vorzugsweise Wasser eingespeist, so dass sich eine Diacetalkonzentration im Sumpf der Trennwandkolonne oder der zweiten thermisch gekoppelten Kolonne von weniger als 5 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 1 Gew.-%, einstellt. Dieses ist vorteilhaft, um eine im Wesentlichen vollständige Diacetalabtrennung zu erreichen. Hierbei macht man sich zu Nutzen, dass - wie in EP 0 847
35 976 A1 beschrieben - 1,1,2,2-Tetramethoxyethan und Wasser ein Homoazeotrop ausbilden. Dabei wird in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform das Wasser in den Sumpfverdampferzulauf der Trennwandkolonne oder der zweiten thermisch gekoppelten Kolonne eingespeist. Dieses zugesetzte Wasser kann vorzugsweise zumindest teilweise dem bei der Eindampfung des Glyoxals, das bevorzugt vor der Umsetzung gemäß EP 1 300 383 A2 oder EP 0 847 976 A1 stattfindet, anfallenden Wasserstroms
40

entnommen werden. Alternativ kann auch das bei der sich an die Trennwandkolonne bzw. der zwei thermisch gekoppelten Kolonnen anschließenden Reindestillation des 1,1,2,2-Tetramethoxyethan anfallende Wasser verwendet werden.

- 5 Darüber hinaus wird in einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens handelsübliche, ungefähr 40 %ige Glyoxallösung in den Zulauf der Trennwandkolonne oder der zweiten thermisch gekoppelten Kolonne eingespeist. Dieses kann vorzugsweise über den Sumpfordampferzulauf erfolgen.
- 10 Bei dem Sumpfordampfer handelt es sich sowohl bei der Ausführungsform mit der Trennwandkolonne als auch bei der Ausführungsform mit den thermisch gekoppelten Kolonnen vorzugsweise um einen Dünnschichtapparat, vorzugsweise um einen Fallfilmverdampfer.
- 15 Der aus dem Entnahmeteil der Trennwandkolonne oder dem Seitenausstrag der zweiten thermisch gekoppelten Kolonne erhältliche flüssige oder gasförmige wässrige Seitenausstrag enthaltend 1,1,2,2-Tetramethoxyethan wird vorzugsweise im Anschluss in eine weitere, mit Böden, Packungen oder Füllkörpern ausgerüstete Kolonne eingespeist, in der das Wasser mit Hilfe einer Schleppmitteldestillation entfernt wird.
- 20 Kolonne weist vorzugsweise 10 bis 40, besonders bevorzugt 10 bis 25, theoretische Trennstufen auf.

- 25 Das dabei verwendete Schleppmittel wird vorzugsweise aus C₅- bis C₁₀-Kohlenwasserstoffen ausgewählt. Aus dieser zweiten Kolonne wird das 1,1,2,2-Tetramethoxyethan vorzugsweise zumindest teilweise als flüssiger oder gasförmiger Seitenabzug im unteren Teil der Kolonne, vorzugsweise 1 bis 5 theoretische Stufen über dem Kolonnenumpf, gewonnen. Diese Destillation findet bei Drücken von vorzugsweise 300 bis 1500 mbar, besonders bevorzugt von 400 bis 600 statt. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird der wässrige Seitenausstrag der Trennwandkolonne oder der zweiten thermisch gekoppelten Kolonne im Wesentlichen gasförmig in die Schleppmitteldestillationskolonne eingeleitet, was eine besonders energiesparende Verfahrensweise ist. In diesem Fall wird man den Betriebsdruck der Schleppmitteldestillationskolonne geringer als den der Trennwandkolonne bzw. der zweiten thermisch gekoppelten wählen, vorzugsweise um 10 bis 50 mbar. Vorzugsweise wird man in die Verbindungsleitung zwischen den Kolonnen geeignete, dem Fachmann bekannte Regelorgane einbauen, beispielsweise eine Klappe und eine Blende mit entsprechender Differenzdruckmessung, welche die oben beschriebene Regelung der Seitenabzugsmenge erlauben.
- 30
- 35

16

Der Sumpfaustrag dieser Schleppmittelkolonne wird vorzugsweise der Zulaufstelle der Trennwandkolonne zugeführt. Dieses kann durch Zuführung in den Reaktorausstrag oder in den vorgewärmten bzw. teilverdampften Kolonnenzulauf erfolgen.

- 5 Das so gewonnene 1,1,2,2-Tetramethoxyethan weist einen Wassergehalt von vorzugsweise kleiner 1 %, besonders bevorzugt kleiner 0,1 %, auf.

- 10 In einer weiteren besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird das am Kopf gewonnene Abwasser aus dieser weiteren Kolonne kontinuierlich mit einem sauren Ionenaustauscher in Kontakt gebracht. Die Verweilzeit am Ionenaustauscher beträgt vorzugsweise 1 bis 4 Stunden bei einer Temperatur von 55 bis 100 °C, vorzugsweise 55 bis 80 °C.

- 15 Die Erfindung wird im Folgenden anhand einer Zeichnung sowie eines Ausführungsbeispiels näher erläutert.

- Die Figur 2 zeigt die schematische Darstellung einer Anlage zur destillativen Aufarbeitung der wässrigen Zusammensetzung zur Herstellung von 1,1,2,2,-Tetramethoxyethan und/oder Glyoxaldimethylacetal in einer Trennwandkolonne.

- 20 Verdeutlicht wird die Auftrennung des Reaktionsaustrages d in methanolische Leichtsiederfraktionen i und i', das wässrige Diacetal f und Hochsiederfraktion g und g', die, neben anderen Komponenten, das Glyoxaldimethylacetal und nicht umgesetztes Glyoxal enthält. Bei der Aufarbeitung der wässrigen Zusammensetzung kann die Hochsiederfraktion zum größten Teil direkt in die Synthesestufe zurückgeführt werden (Strom g'), was neben einer deutlichen Ausbeuteverbesserung auch eine besonders umwelt- und ressourcenschonende Vorgehensweise ist.

- 30 Die wässrige Zusammensetzung, Strom d, wird in einem Vorverdampfer teilweise verdampft, wobei ein zweiphasiger Strom e erhalten wird, der der Trennwandkolonne (TK) zugeführt wird.

- 35 Die Trennwandkolonne (TK) ist durch die in Längsrichtung angeordnete Trennwand (T) in die Teilbereiche 1 bis 6 aufgeteilt, d. h. in den oberen gemeinsamen Kolonnenbereich 1, den Zulaufteil mit Verstärkungsteil 2 und Abtriebsteil 4, den Entnahmeteil mit Verstärkungsteil 5 und Abtriebsteil 3 sowie den unteren gemeinsamen Kolonnenbereich 6.

- 40 Das wässrige 1,1,2,2-Tetramethoxyethan wird als Seitenausstrag (flüssig oder gasförmig) als Strom f abgenommen. Die Hochsiederausschleusung bzw. -rückführung er-

folgt über die Ströme g und g'. Die Leichtsiederausschleusung bzw. -rückführung erfolgt über die Ströme i, i'.

- 5 Zusätzlich wird über den Strom m bzw. k über den Verdampferablauf Wasser bzw. wässrige Glyoxallösung in die Trennwandkolonne eingeführt.

In Figur 2 bedeuten ferner a Methanol, b Glyoxallösung, c Reaktorzulauf, B1 gerührter Behälter zur Vorlage des Reaktionsgemisches, P1,3 durchflußgeregelte Pumpe, V Verdampfer, k Verdampferablauf und h Kondensatorabzug.

10

Ausführungsbeispiel:

Aufbau der Laborapparatur gemäß Figur 2 zur Acetalisierung von Glyoxal

- 15 In einem gerührten Behälter B1 mit ungefähr 0,5 l Volumen wird das Reaktionsgemisch vorgelegt und kontinuierlich mit einer durchflußgeregelten Pumpe (130 g/h) in den auf 65 °C temperierten Reaktor dosiert (Strom c). Dieser Rohrreaktor besteht aus einem mantelbeheizten, zehn Meter langen Edelstahlrohr, das mit 620 ml Katalysator (LEWATIT® K2629) befüllt wurde. Die am Zu- und Ablauf des Reaktors angebrachten
- 20 Feinfilter mit einer Maschenweite von 140 µm verhindern den Austrag des Katalysators. Der Ablauf dieses Reaktors d wird über eine Leitung in die Zulaufstelle der Trennwandkolonne geführt.

- 25 Ein Druckhalteventil in dieser Leitung gewährleistet einen konstanten Betriebsdruck im Reaktor von etwa 0,5 bar über atmosphärischen Druck.

- 30 Die Trennwandkolonne wird bei einem Druck von 500 mbar (absolut) betrieben. Als Trennwandkolonne TK wird eine Glas-Laborkolonne von 50 mm Innendurchmesser eingesetzt, die im Bereich der Trennwand mit einer etwa 80 cm hohen Schüttung von 3 mm-Edelstahlgeweberingen ausgestattet ist. Oberhalb der Trennwand im gemeinsamen Kolonnenbereich 1 ist die Kolonne mit 50 cm einer Laborgewebepackung mit einer spezifischen Oberfläche von etwa 950 m²/m³ bestückt. Unterhalb der Trennwand (Bereich 6) ist die Kolonne mit etwa 20 cm derselben Packung bestückt. Der Zulauf e wurde flüssig in die Mitte des Trennwandbereiches eingespeist, wobei auf eine Vorverdampfung verzichtet wurde.
- 35

- Der flüssige Seitenabzug f am Entnahmeteil befindet sich auf gleicher Höhe. Oberhalb der Trennwand wird die ablaufende Flüssigkeit in einem Sammler zusammengefasst und durch einen innerhalb der Kolonne montierten Schwenktrichter auf die Zulauf- bzw.
- 40 Entnahmeseite der Trennwand verteilt. Das Verteilungsverhältnis der Flüssigkeit zwi-

5 schen Zulauf- und Entnahmeseite beträgt vorteilhaft 1 : 4 bis 1 : 4,5. Die Abnahmemenge des Seitenstromes wird über den Kolonnensumpf-Füllstand geregelt. Eine zusätzliche Temperaturschaltung der unmittelbar unter dem Seitenabzug im Bereich 5 gemessenen Kolonneninnentemperatur verhindert insbesondere bei nicht stationären Betriebszuständen wie An- und Abfahrvorgängen den Austrag nicht spezifikationsgerechter Seitenausträge. Üblicherweise wird am Seitenaustrag eine Temperatur um 80,5 °C beobachtet.

10 Die Kolonneninnentemperatur in der oberen Hälfte des gemeinsamen Kolonnenbereiches 1 wird über eine temperaturgeführte Rücklaufmengenregelung (Strom i) zwischen 47 °C und 49 °C eingestellt. Die Kolonne ist mit einem Kondensator K ausgestattet, der bei etwa 5 °C betrieben wird.

15 Die Kolonne ist mit einem Rotationsfilmverdampfer (4,6 dm²) ausgestattet, der über eine Pumpe beaufschlagt wird. In dessen Zulauf können über eine Wagensteuerung Wasser und/oder wässrige Glyoxallösung (Strom m) eindosiert werden. Der Abzug der Hochsiederfraktion g' erfolgt temperaturgeregelt bei etwa 92 °C im Kolonnensumpf. Sumpf- und Kopfablauf (Ströme g' bzw. i') der Destillationskolonne werden in den Vorlagebehälter B1 zurückgeführt. Die gesamte Kolonne ist mit adiabaten Schutzheizungen 20 ausgerüstet.

Beispiel

25 In den Sumpfverdampfer V der Trennwandkolonne wird innerhalb 24 Stunden 418 g einer 40,7 %igen Glyoxallösung, die unter anderem 1 % Ethylenglykol enthält, sowie 324 g destilliertes Wasser (Strom m) eindosiert. Sumpf- und Kopfablauf (Ströme g' bzw. i') der Destillationskolonne werden in den Vorlagebehälter B1 zurückgeführt. Als Hochsiederstrom g wird eine Menge von 30 g innerhalb 24 Stunden ausgeschleust, was nötig ist, um eine Aufpegelung von Hochsiedern einzuschränken. Die durch die Reaktion verbrauchte Methanolmenge von 371 g wird standgeregelt in den Vorlagebehälter B1 dosiert (Strom a). Durch mehrere Tage kontinuierlichen Betriebes werden zuvor stationäre Bedingungen in der Laborapparatur sichergestellt. Die gewonnenen Austräge werden gaschromatographisch analysiert und der Gehalt an Glyoxal titrimetisch bestimmt.

35 Bei den oben beschriebenen Versuchsbedingungen werden am Seitenabzug f der Trennwandkolonne 1045 g einer wässrigen TME-Lösung erhalten, die neben 37,6 Gew.-% 1,1,2,2-Tetramethoxyethan, Spuren an Methanol und anderen Nebenkomponten, auch 0,15 % 2,3-Dimethoxy-1,4-dioxan enthält. Das ergibt Molausbeuten von 40 89 % der Theorie bezüglich Glyoxal und 91 % bezüglich Methanol.

19

Im Zulaufstrom e zur Trennwandkolonne werden neben Methanol in einer Stichprobe unter anderem 12,4 Gew.-% 1,1,2,2-Tetramethoxyethan, 8,2 % Wasser, 3,2 % Dimethoxydioxan und 1 % Glyoxal analysiert. In einer Stichprobe des Leichtsiederabzuges i' wird 99,5 Gew.-% Methanol und neben 0,2 % Wasser Spuren von anderen Leichtsiedern analysiert. Im ausgeschleusten Hochsiederstrom g werden unter anderem 26 Gew.-% Glyoxaldimethylacetal, 24 Gew.-% Glyoxal, 20 Gew.-% Wasser, 11,6 Gew.-% Dimethoxydioxan und neben Spuren an 1,1,2,2-Tetramethoxyethan noch sonstige, teilweise unbekannte Hochsieder gefunden.

- 10 In einer weiteren mit ca. 1,80 m einer Laborgewebepackung von $950 \text{ m}^2/\text{m}^3$ spezifischer Oberfläche ausgestatteten, kontinuierlich zu betreibenden Laborkolonnen von 40 mm Innendurchmesser werden die gesammelten Seitenausträge der Trennwandkolonne einer Schleppmitteldestillation bei 500 mbar unterzogen. Auch diese Kolonne ist mit einem ölbeheizten Rotationsfilmverdampfer ($4,6 \text{ dm}^2$) ausgestattet und mit adiabaten Schutzheizungen ausgerüstet.

Der Zulauf wird dabei so aufgegeben, dass der Abtriebsteil dieser Kolonne eine Länge von 80 cm aufweist.

- 20 Als Hilfsstoff wird Methylcyclohexan eingesetzt. Die am Kopf der Kolonne entnommenen wasserhaltigen Brüden werden nach Kondensation in einen Phasenscheider eingeleitet. Die organische Phase wird wieder der Kolonnen als Rücklauf zugeführt und die schwerere wässrige Phase entfernt. Am Sumpf wird das reine 1,1,2,2-Tetramethoxyethan über eine Füllstandsregelung gewonnen. Die Reinheit des Produktes wird durch eine Temperaturregelung im unteren Teil der Kolonne sichergestellt, die auf die Verdampferheizung wirkt. Typischerweise beträgt die Sumpftemperatur 135°C , während am Kopf der Kolonne 61°C gemessen werden. Die Austräge werden gaschromatographisch analysiert.

- 30 So werden beispielsweise innerhalb von 53 Stunden aus 8032 g einer wässrigen Lösung, die 37,2 Gew.-% 1,1,2,2-Tetramethoxyethan und 0,2 Gew.-% Dimethoxydioxan enthält, 2921 g eines reinen 1,1,2,2-Tetramethoxyethans von 99,3 Gew.-% erhalten, das neben 0,6 Gew.-% 2,3-Dimethoxy-1,4-dioxan lediglich Spuren an Wasser und anderen Komponenten enthält. Im wässrigen Kopfaustrag sind neben einer geringen Methanolmenge ($< 0,1 \text{ Gew.-%}$) Spuren an Methylcyclohexan und 220 ppm Glyoxaldimethylacetal nachweisbar.

- 40 In einer weiteren Apparatur, die im Wesentlichen aus einem temperierbaren, 4 m langen Doppelmantelrohr besteht, welches mit 250 ml Katalysator (LEWATIT®K2629) befüllt ist, wird ein Teil des oben gewonnenen, wässrigen Kopfaustrages weiterbehandelt.

20

delt. Am Zu- und Ablauf dieses Reaktors sind wiederum Filter montiert, um den Aus-
trag des Katalysators zu verhindern.

5 Dabei werden kontinuierlich 62 ml/h des wässrigen Austrages bei Umgebungsdruck
durch die Katalysatorschüttung gepumpt. Bei einer mittleren Reaktortemperatur von 70
°C konnte der Glyoxaldimethylacetalgehalt auf Werte < 10 ppm abgereichert werden,
was der Nachweisgrenze der verwendeten gaschromatographischen Methode ent-
spricht.

10

Patentansprüche

1. Verwendung von Trennwandkolonnen zur destillativen Aufarbeitung einer wässrigen Zusammensetzung, die 1,1,2,2-Tetramethoxyethan, Glyoxaldimethylacetal und Methanol enthält.
2. Verfahren zur destillativen Aufarbeitung einer wässrigen Zusammensetzung, die 1,1,2,2-Tetramethoxyethan, Glyoxaldimethylacetal und Methanol enthält, dadurch gekennzeichnet, dass die Aufarbeitung der Zusammensetzung unter Ausbildung von mindestens einer Leichtsiederfraktion, mindestens einer Mittelsiederfraktion und mindestens einer Hochsiederfraktion in einer Trennwandkolonne erfolgt, in der eine Trennwand in Kolonnenlängsrichtung unter Ausbildung eines oberen gemeinsamen Kolonnenbereiches, eines unteren gemeinsamen Kolonnenbereiches, eines Zulaufteils mit Verstärkungsteil und Abtriebsteil sowie eines Entnahmeteils mit Verstärkungsteil und Abtriebsteil angeordnet ist, wobei die Trennwand zwischen dem oberen und dem unteren gemeinsamen Kolonnenbereich angeordnet ist und die wässrige Zusammensetzung in den mittleren Bereich des Zulaufteils zugeführt wird, mindestens eine Mittelsiederfraktion enthaltend wässriges 1,1,2,2-Tetramethoxyethan als Seitenabzug aus dem mittleren Bereich des Entnahmeteils, mindestens eine Hochsiederfraktion enthaltend Glyoxaldimethylacetal aus dem unteren gemeinsamen Kolonnenbereich und mindestens eine Leichtsiederfraktion enthaltend Methanol aus dem oberen gemeinsamen Kolonnenbereich gewonnen wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass
- der obere gemeinsame Teilbereich 5 bis 50 % der Gesamtzahl der theoretischen Trennstufen der Trennwandkolonne aufweist,
 - der Verstärkungsteil des Zulaufteils 5 bis 50 % der Gesamtzahl der theoretischen Trennstufen der Trennwandkolonne aufweist,
 - der Abtriebsteil des Zulaufteils 5 bis 50 % der Gesamtzahl der theoretischen Trennstufen der Trennwandkolonne aufweist,
 - der Abtriebsteil des Entnahmeteils 5 bis 50 % der Gesamtzahl der theoretischen Trennstufen der Trennwandkolonne aufweist,
 - der Verstärkungsteil des Entnahmeteils 5 bis 50 % der Gesamtzahl der theoretischen Trennstufen der Trennwandkolonne aufweist und
 - der untere gemeinsame Teil 5 bis 50 % der Gesamtzahl der theoretischen Trennstufen der Trennwandkolonne aufweist,

2

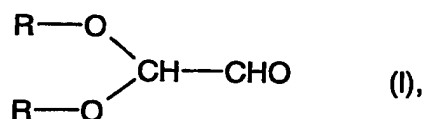
wobei die Gesamtzahl der theoretischen Trennwandstufen der Trennwandkolonne 100 % beträgt.

- 5 4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Hochsiederfraktion als flüssiger Seitenabzug im unteren Teil der Kolonne 1 bis 5 theoretischen Trennstufen über dem Kolonnensumpf gewonnen wird, die Glyoxaldimethylacetal enthält.
- 10 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass aus mindestens einem Hochsiederabzug der Trennwandkolonne Glyoxaldimethylacetal isoliert wird.
- 15 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Mittelsiederfraktion an der Seitenabzugsstelle in flüssiger oder gasförmiger Form entnommen wird und 1,1,2,2-Tetramethoxyethan enthält.
- 20 7. Verfahren zur destillativen Aufarbeitung einer wässrigen Zusammensetzung, die 1,1,2,2-Tetramethoxyethan, Glyoxaldimethylacetal und Methanol enthält, dadurch gekennzeichnet, dass die Aufarbeitung der Zusammensetzung in einer Zusammenschaltung von zwei Destillationskolonnen in Form einer thermischen Kopplung durchgeführt wird.
- 25 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Zusammensetzung einen oder mehrere der folgenden Gehalte aufweist, deren Summe 100 Gew.-% nicht übersteigt:
- 8 bis 28 Gew.-% 1,1,2,2-Tetramethoxyethan
 - 2 bis 12 Gew.-% Glyoxaldimethylacetal
 - 40 bis 80 Gew.-% Methanol
 - 5 bis 18 Gew.-% Wasser.
- 30
- 35 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Zusammensetzung durch Umsetzung von 40 bis 75 gew.-%igem wässrigem Glyoxal mit Methanol in Gegenwart eines sauren Katalysators erhalten wird, wobei man eine flüssige Mischung, die zu Beginn der Reaktion Methanol und Glyoxal im Molverhältnis von wenigstens 15 : 1 sowie Wasser in einer Kon-
- 40 zentration von nicht mehr als 8 Gew.-% enthält, solange mit dem sauren Katalysator in Kontakt belässt, bis die Konzentration des gebildeten 1,1,2,2-Tetramethoxyethans in der Reaktionsmischung wenigstens 70 % der Gleichge-

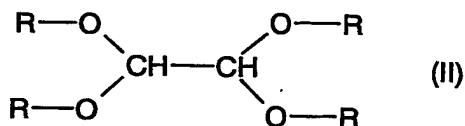
3

wichtskonzentration erreicht hat, ohne dass zuvor mehr als 5 Gew.-% des Methanols abdestilliert wurden.

- 5 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Zusammensetzung bei der Herstellung von Glyoxalmonoacetalen der allgemeinen Formel (I) erhalten wird



- 10 wobei in dem Verfahren eine Mischung aus 20 bis 60 gew.-%igem wässrigem Glyoxal und Glyoxalbisacetalen der allgemeinen Formel (II),



- 15 in Anwesenheit eines sauren Katalysators mit einem Überschuss an einem einwertigen Alkohol ROH, bis zur Erreichung des Reaktionsgleichgewichts umgesetzt wird.

- 20 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass der flüssige oder gasförmige wässrige Seitenaustrag der Trennwandkolonne oder der zweiten thermisch gekoppelten Kolonne, der den Großteil des 1,1,2,2-Tetramethoxyethans enthält, in eine weitere, mit Böden, Packungen oder Füllkörpern ausgerüstete Kolonne eingespeist wird, in der das Wasser mit Hilfe einer Schleppmitteldestillation entfernt wird.

- 25 12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass das 1,1,2,2-Tetramethoxyethan zumindest teilweise als flüssiger oder gasförmiger Seitenabzug im unteren Teil der Kolonne, vorzugsweise 1 bis 5 theoretische Stufen über dem Kolonnensumpf, gewonnen wird und/oder der Sumpfabzug dieser Kolonne der Zulaufstelle der Trennwandkolonne oder der ersten thermischen Kolonne zugeführt wird.
- 30

1

Verfahren zur Herstellung von 1,1,2,2-Tetramethoxyethan und/oder Glyoxaldimethylacetal

Zusammenfassung

5

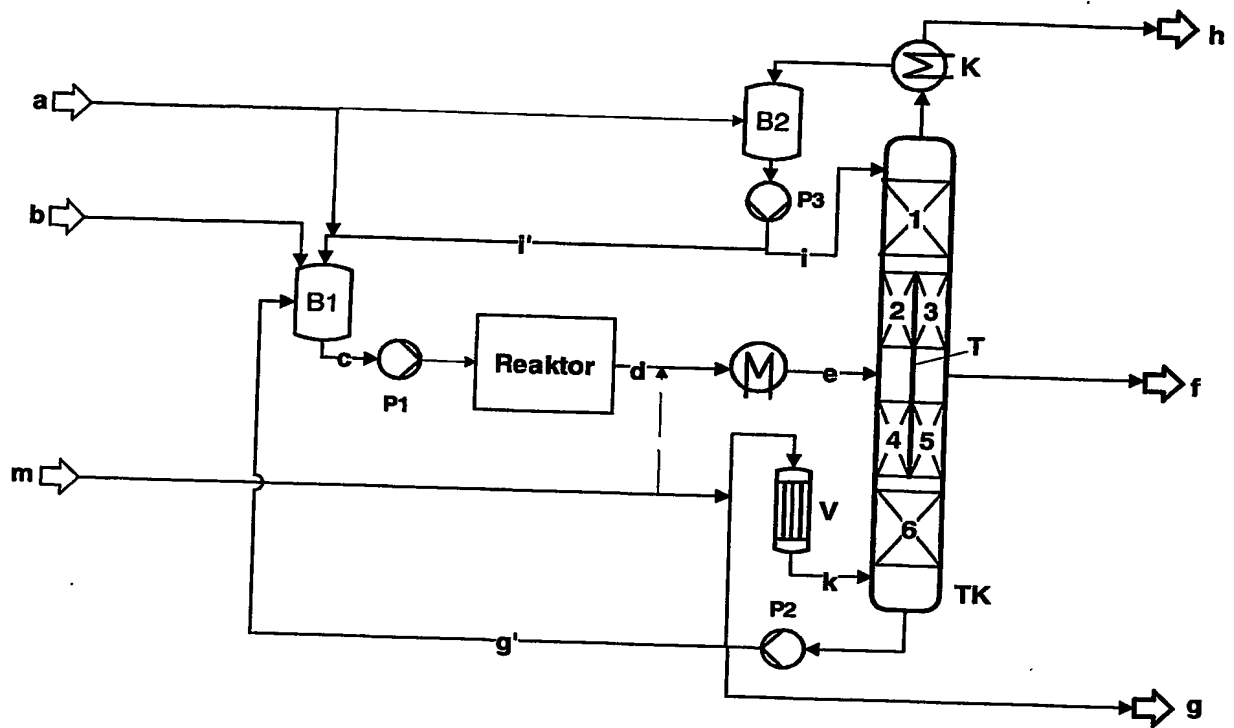
Es wird ein Verfahren zur destillativen Aufarbeitung einer wässrigen Zusammensetzung, die 1,1,2,2-Tetramethoxyethan, Glyoxaldimethylacetal und Methanol enthält vorgeschlagen, das durch dadurch gekennzeichnet ist, dass man die Aufarbeitung dieser Zusammensetzung in einer Trennwandkolonne unter Ausbildung von Leichtsieder-,
10 Mittelsieder- und/oder Hochsiederfraktionen durchführt, wobei in der Trennwandkolonne eine Trennwand in Kolonnenlängsrichtung unter Ausbildung eines oberen gemeinsamen Kolonnenbereichs, eines unteren gemeinsamen Kolonnenbereichs, eines Zulaufteils mit Verstärkungsteil und Abtriebsteil sowie eines Entnahmeteils mit Abtriebsteil und Verstärkungsteil angeordnet ist, wobei die Zuführung der wässrigen Zusammensetzung in den mittleren Bereich des Zulaufteils erfolgt.

15

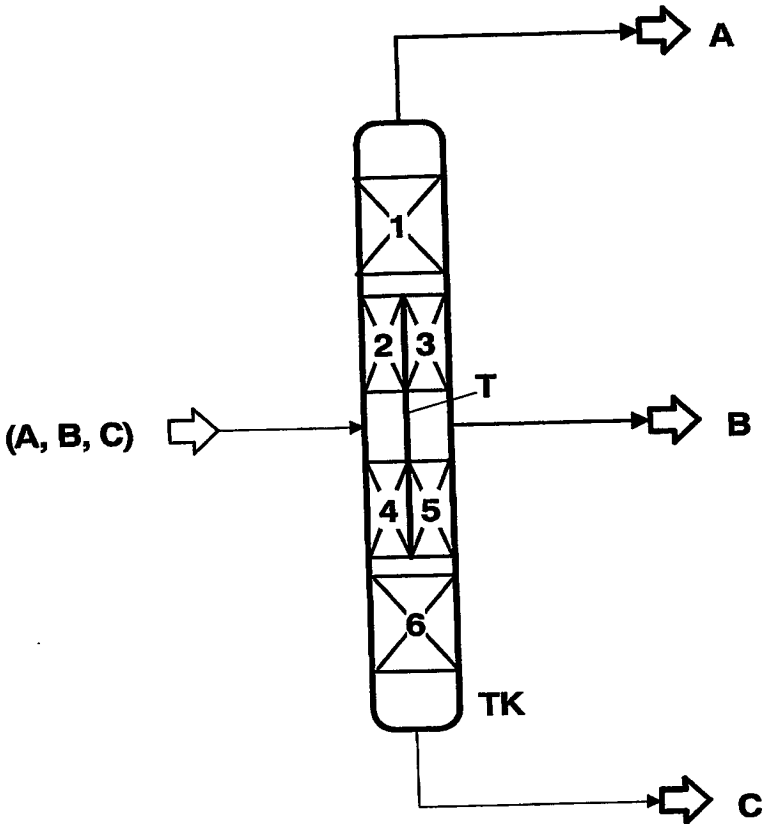
(Figur 2)

20

Figur 2:



Figur 1:



Figur 2:

